

3/4/1 (Item 1 from file: 351) Links

Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.

FN- DIALOG(R) File 351:Derwent WPI|  
CZ- (c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.|  
AA- 1992-143241/199218|  
XR- <XRAM> C1992-066445|  
TI- Nitridable pre-mullite-carbon mixt. prepn. - for ceramic oxynitride  
powder prodn., using aq. dispersions contg. de-flocculant|  
PA- CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACION (CNSJ)|  
NC- 1|  
NP- 1|  
PN- ES 2025982 A 19920401 199218 B|  
AN- <LOCAL> ES 19902348 A 19900911|  
AN- <PR> ES 19902348 A 19900911|  
FD- ES 2025982 A ES 0 7|  
LA- ES 2025982 A ES 0 7|  
AB- <BASIC> ES A  
Homogeneous mixts. are obtd. by preparing stable aq. suspensions of the  
components using an organic deflocculant, and removal of the liquid  
after mixing. Synthetic ceramic oxynitride powders (Sialon) can be made  
from the mixts. by carbothermal reduction under nitrogen atmos.|  
TT- NITRIDATION; PRE; MULLITE; CARBON; MIXTURE; PREPARATION; CERAMIC; OXY;  
NITRIDE; POWDER; PRODUCE; AQUEOUS; DISPERSE; CONTAIN; DE; FLOCCULATE|  
DC- L02; M26|  
IC- <ADDITIONAL> C22C-029/16|  
MC- <CPI> L02-A02; L02-H02B2|  
FS- CPI||



REGISTRO DE LA  
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 025 982

⑫ Número de solicitud: 9002348

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: C22C 29/16

C04B 35/58

⑫

## PATENTE DE INVENCION

A6

⑫② Fecha de presentación: 11.09.90

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: 01.04.92

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
01.04.92

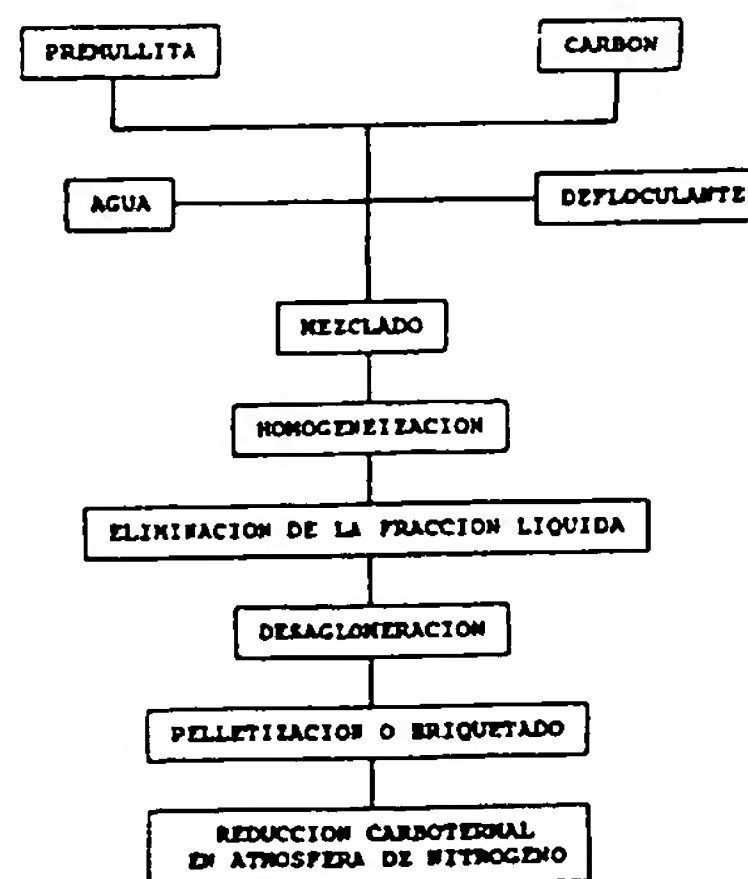
⑦③ Titular/es:  
Consejo Superior Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES

⑦② Inventor/es: Corral Martínez, Paz;  
Moreno Botella, Rodrigo;  
Martínez Cáceres, Rafael;  
Requena Balmaseda, Joaquín y  
Moya Corral, José Serafín

⑦④ Agente: No consta

⑤④ Título: Procedimiento de obtención de mezclas homogéneas nitrurables de premullita+carbón en medio acuoso.

⑤⑦ Resumen:  
Procedimiento de obtención de mezclas homogéneas nitrurables de premullita + carbón en medio acuoso.  
El procedimiento de homogeneización de mezclas de premullita y carbón mediante la preparación de suspensiones estables en medio acuoso con ayuda de un defloculante orgánico. Tras la eliminación de la fracción líquida se obtienen polvos homogéneos nitrurables de mezclas de premullita y carbón. A partir de dichas mezclas es posible sintetizar polvos de oxinitruros cerámicos (SIALON) mediante un proceso de reducción carbotermal en atmósfera de nitrógeno.



## DESCRIPCION

Los materiales cerámicos constituidos por nitruros tales como el nitruro de silicio, SIALON, nitruro de aluminio, etc, presentan actualmente un gran interés para aplicaciones en ingeniería de alta temperatura debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas (1,2).

La síntesis de estos compuestos se viene realizando mediante procedimientos muy diversos, entre ellos, presentan especial interés los procesos de reducción carbotermal de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc) y materiales silicoaluminosos naturales (caolines, pirofilitas, silimanitas, etc) por constituir materias primas de bajo costo y gran disponibilidad (3).

Los procesos de reducción carbotermal consisten en el tratamiento de una mezcla íntima del óxido o el material silicoaluminoso con carbón (grafito o más frecuentemente negro de humo o carbón activo) en atmósfera de  $\text{N}_2$  o  $\text{N}_2/\text{H}_2$  a temperaturas comprendidas entre 1300 y 1600°C, en función de la materia prima de partida. Durante dicho tratamiento térmico tiene lugar la sustitución del oxígeno por nitrógeno en la red del óxido o material silicoaluminoso dando lugar al nitruro u oxinitruro correspondiente, según la sustitución sea total o parcial. El oxígeno sustituido reacciona con el carbón eliminándose en forma de monóxido de carbono.

La reacción de reducción y, por lo tanto, el grado de nitruración alcanzado en el producto final depende, entre otros factores, de la homogeneidad de la mezcla del material de partida con carbón. Heterogeneidades en la distribución del carbón en dicha mezcla dan lugar a la aparición de compuestos no deseados en el producto final, como pueden ser los restos del material de partida que no ha reaccionado y/o ciertos productos intermedios formados durante la reacción. La presencia de dichos compuestos en el material sintetizado influye directamente en las propiedades del mismo, de aquí la importancia del proceso de homogeneización en la síntesis de nitruros cerámicos por reducción carbotermal.

En los trabajos publicados en la literatura científica relativos a materiales silicoaluminosos, el proceso de homogeneización se realiza en unos casos por mezclado en seco, durante la molienda y/o desaglomeración del material de partida o bien se utilizan líquidos orgánicos (etanol, acetona, isopropanol, etc) para la preparación de la mezcla en un vehículo líquido. Los procesos de homogeneización en medio acuoso apenas se utilizan ya que presentan ciertas dificultades debido al carácter hidrófobo del carbón.

De cara a la producción industrial de nitruros cerámicos por reducción carbotermal de óxidos o materiales silicoaluminosos, los procesos de preparación de la mezcla de éstos con carbón mediante un vehículo líquido resultan más convenientes que los de homogeneización en seco para conseguir una buena homogeneidad.

La utilización de un líquido orgánico como vehículo de homogeneización requiere realizar una inversión económica adicional en la instalación de sistemas destinados a la recuperación del mismo lo cual, unido al propio coste del líquido orgánico,

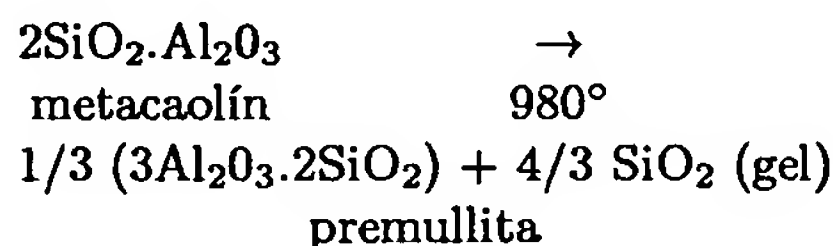
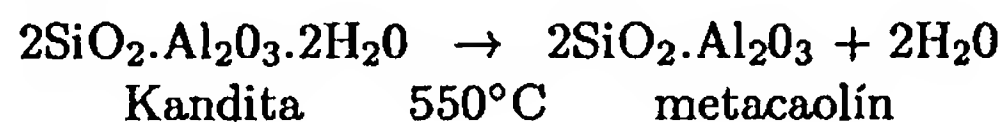
ha de repercutir directamente en los costes totales de producción.

Por otra parte, estos procedimientos de homogeneización presentan otro serio inconveniente desde el punto de vista medioambiental ya que resulta inevitable la contaminación del área de trabajo a causa de la evaporación de los líquidos orgánicos, con los consiguientes problemas de salud derivados de la inhalación de los vapores.

Por lo tanto, la preparación y homogeneización de las mezclas con carbón mediante la utilización de un vehículo acuoso constituye el método más conveniente desde los puntos de vista económico, técnico y medioambiental.

En la presente memoria se describe un procedimiento de preparación de mezclas homogéneas nitrurables de premullita + carbón en medio acuoso para la obtención de materiales de sialon mediante un proceso de reducción carbotermal.

La premullita es un material silicoaluminoso de alta superficie específica que se obtiene según el procedimiento descrito en la patente ES 504410 a partir de materiales kandíticos según la siguiente secuencia:



La sílice amorfa exhuerta con el tratamiento térmico a 980°C puede eliminarse total o parcialmente mediante un ataque alcalino, consiguiéndose de este modo materiales de elevada superficie específica (de 50 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y de distinta composición según del grado de extracción. La composición del material premullítico, expresada como relación molar  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , puede variar entre 0.5 a 1.5, es decir, entre la composición del caolín y la de la mullita.

En función de dicha relación  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  se pueden obtener distintos materiales de sialon según el procedimiento descrito en la patente con número de solicitud 8701257.

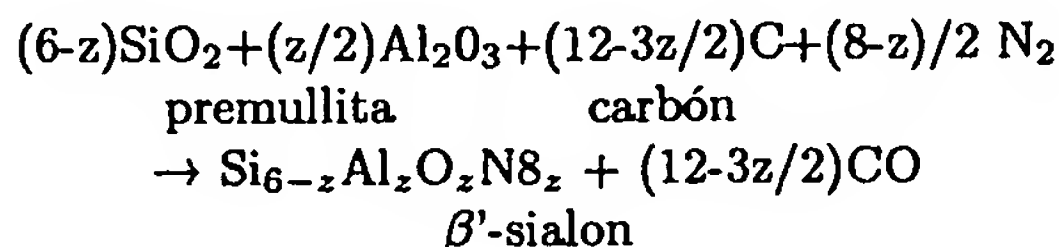
El procedimiento de preparación de mezclas homogéneas nitrurables de premullita + carbón se recoge en el esquema de la Figura 1. Los materiales de partida utilizados son:

- materiales premullíticos obtenidos según el procedimiento descrito en la patente ES 50440 con distintas relaciones  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .
- Carbón, bien como grafito o como carbón amorfo (negro de humo o carbón activo).

Con estos materiales de partida se procede a la preparación de una suspensión homogénea estable en medio acuoso añadiendo un defloculante orgánico, del tipo polielectrolito aniónico libre de álcalis, preferentemente una sal aniónica de un ácido policarboxílico.

El contenido total de sólidos en dicha suspensión puede variar entre el 10 y el 50% en peso.

El contenido de carbón debe guardar una relación con respecto al material premullítico que viene dada por la estequiometría de la reacción de reducción carbotermal:



donde el carbón debe añadirse al menos en la cantidad estequiométrica, pudiéndose añadir un exceso respecto a la misma de hasta un 50% según el grado de nitruración que se desee alcanzar.

Para llevar a cabo la defloculación de la suspensión se utilizan concentraciones de defloculante superiores al 10% en peso con relación al contenido en carbón.

Según se describe en el ejemplo 1, las suspensiones así preparadas presentan viscosidades aparentes inferiores a 60 mPa.s para una velocidad de cizalladura de 500 s<sup>-1</sup>.

Preparada la mezcla homogénea se procede a la eliminación del vehículo líquido mediante cualquiera de los procedimientos convencionales, tales como filtración, colaje sobre molde de escayola, secado en estufa, atomización, etc. El polvo así obtenido puede encontrarse aglomerado por lo que es conveniente desaglomerarlo mediante un proceso de molienda hasta conseguir una distribución de aglomerados con un tamaño ≤ 100 μm.

Posteriormente, el polvo desaglomerado se pelletiza o se compacta en forma de briquetas, que se someten a nitruración a temperaturas comprendidas entre 1300° y 1500°C. El tamaño de las pellets esféricas debe ser inferior a 10 mm y las briquetas preparadas por prensado deben presentar una densidad inferior a 2 g/cm<sup>3</sup>.

El siguiente ejemplo ilustra cómo se puede obtener un material de β'-sialon según el procedimiento descrito en la presente invención.

#### Ejemplo 1

Para la preparación de la mezcla se parte de un material premullítico de relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> = 0.6, con una superficie específica de 220 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partícula de 1,5 μm, y de un polvo de negro de humo submicrónico con una superficie específica de 105 m<sup>2</sup>/g.

Estos componentes se mezclan en agua destilada en una relación de 30 g. de premulita por 100 g. de caolín, siendo el contenido en sólidos del 37% en peso. Para deflocular la suspensión se añade un 20% en peso (con respecto al carbón) de un polielectrolito aniónico soluble en agua (comercializado por Zschimmer & Schwarz GmbH

& Co., nombre comercial DOLAPIX PC33<sup>®</sup>), en concreto, una sal aniónica de un ácido policarboxílico, con un grupo nitrogenado y libre de álcalis. La mezcla se mantiene en agitación en molino de bolas de alúmina durante 2 horas.

La viscosidad aparente de la suspensión, medida en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos, es ¡ 30 mPa.s a una velocidad de cizalladura de 500 s<sup>-1</sup>.

La eliminación del agua se realiza por colaje de la suspensión sobre molde de escayola y posterior secado en estufa a 100°C. La pieza así obtenida se tritura y se somete a un proceso de desaglomeración por molienda en seco en molino de bolas de alúmina hasta un tamaño <100 μm.

A partir del polvo resultante se preparan briquetas cilíndricas de 2 cm de diámetro por prensado uniaxial a una presión de 20 MPa. Estas briquetas se someten a tratamientos térmicos de 1425°C durante 4 a 6 horas haciendo pasar un flujo de nitrógeno de 0,3 l/min.

El producto así obtenido está constituido por β'-sialon, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≤5%) y politipo 15R (≤5%) según análisis cuantitativo por difracción de rayos X. El difractograma correspondiente se muestra en la figura 2.

A título comparativo se muestra asimismo el difractograma correspondiente a una mezcla de premulita + carbón preparada en idénticas condiciones pero sin someter el polvo al proceso de desaglomeración posterior al secado de la mezcla. En este caso, el producto del tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno contiene, junto con β'-sialon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y politipo 15R, una cantidad apreciable de fase X como consecuencia de la aglomeración del polvo y sinterización parcial que impide la completa nitruración.

En la Figura 1 se muestra el esquema del proceso seguido para la preparación de mezclas homogéneas nitrurables de premulita + carbón.

En la Figura 2 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la mezcla premulita + carbón una vez desaglomerada y sometida a un tratamiento térmico a 1420°C/4h bajo flujo de nitrógeno.

En la Figura 3 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la mezcla premulita + carbón sin desaglomerar y sometida a un tratamiento térmico a 1420°C/4h bajo flujo de nitrógeno.

#### Referencias

1. M.H. Van de Voorde et al. Sprechsaal. 115 (11) (1982), 10271034.
2. M.H. Van de Voorde et al. Sprechsaal. 115 (12) (1982), 11081112.
3. F.K. van Dijen et al. World Ceramics 2 (1985), 15-17.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtencion de mezclas homogeneas nitrurables de premullita + carbon en medio acuoso caracterizado porque consiste en:

- la preparación de una suspensión estable de premullita y carbón cuyo contenido en sólidos está comprendido entre el 10 y el 50% en peso, con la adición de un defloculante tipo polielectrolito aniónico hidrófilo libre de álcalis, preferentemente una sal aniónica de un ácido policarboxílico (como el DOLAPIX PC-33<sup>®</sup>, comercializado por Zschimmer & Schwarz GmbH & Co.), en concentraciones superiores al 10% con respecto al contenido de carbón. La viscosidad aparente de la suspensión es inferior a 60 mPa.s a una velocidad de cizalladura de 500 s<sup>-1</sup>.
- eliminación del vehículo líquido mediante procedimientos convencionales como: filtración, secado, colaje en molde de escayola, atomización, u otros.

- desaglomeración del polvo o la torta obtenidos tras la eliminación de la fracción líquida.
- pelletización o briquetado del polvo desaglomerado.

2. Un procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque la desaglomeración del polvo obtenido tras la eliminación de la fracción líquida se realiza hasta un tamaño de aglomerado inferior a las 100  $\mu\text{m}$ .

3. Un procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el polvo desaglomerado se pelletiza hasta obtener gránulos esféricos con un diámetro inferior a 10 mm.

4. Un procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se preparan briquetas con una densidad inferior a 2 g/cm<sup>3</sup>.

5. Un procedimiento según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque se obtienen polvos de nitruros cerámicos cuyo contenido en fases nitruradas es  $\geq 70\%$ , mediante tratamientos térmicos bajo flujo de nitrógeno en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1300° y 1500°C.



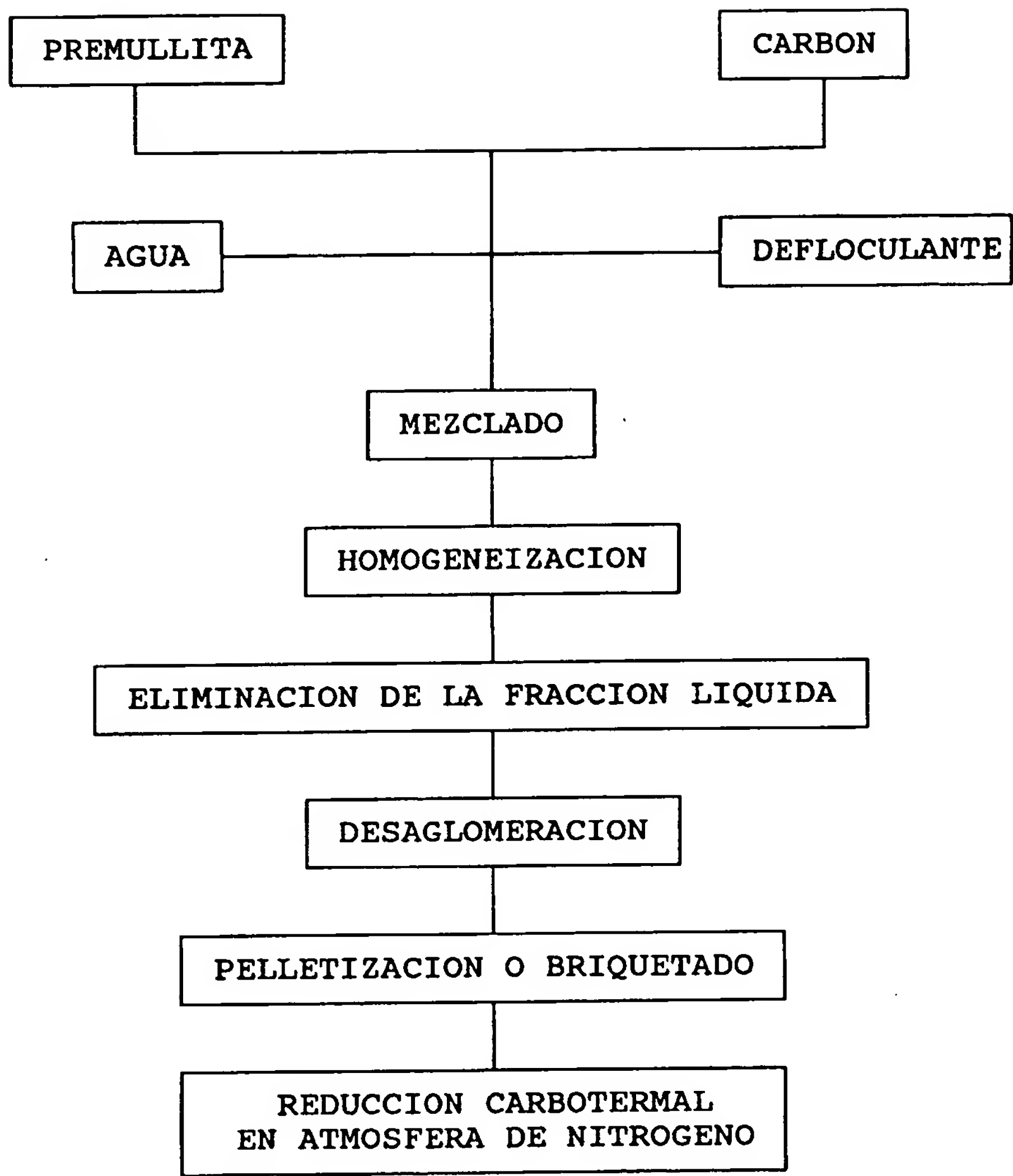


FIGURA 1.

